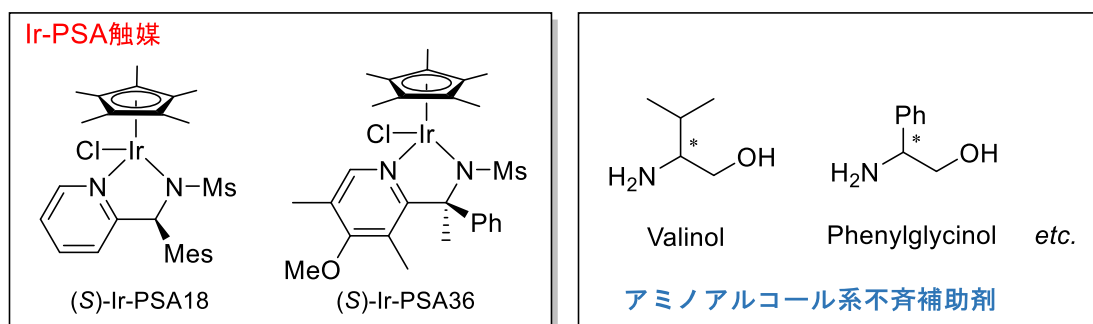
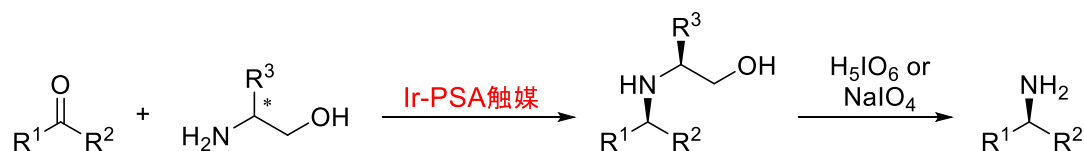


不斉還元的アミノ化反応用触媒～Ir-PSA シリーズ～



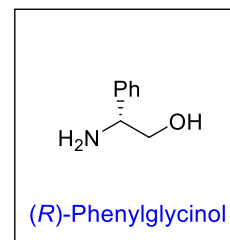
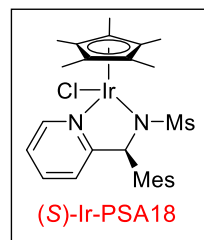
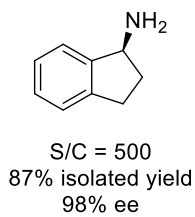
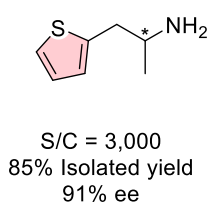
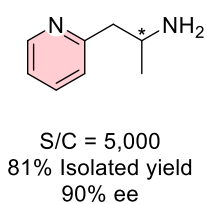
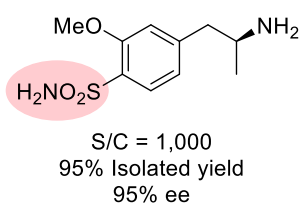
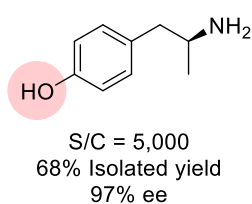
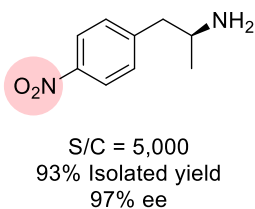
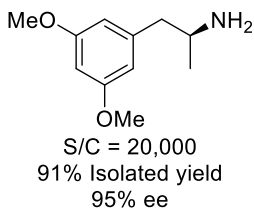
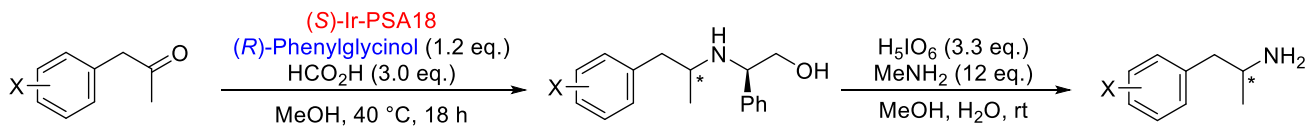
Ir-PSA 触媒について

関東化学は、光学活性アミン化合物を効率的に合成できる不斉還元的アミノ化触媒 Ir-PSA 触媒を開発いたしました。

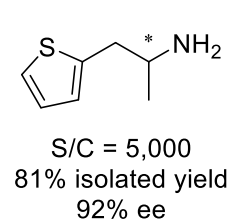
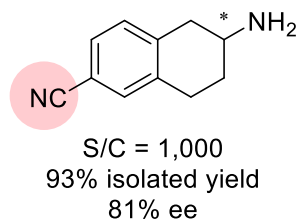
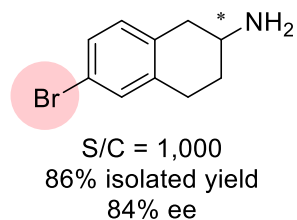
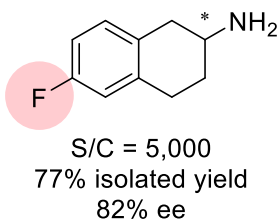
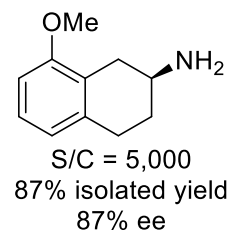
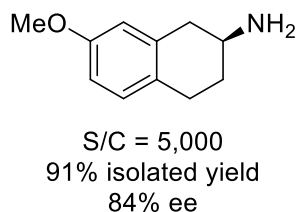
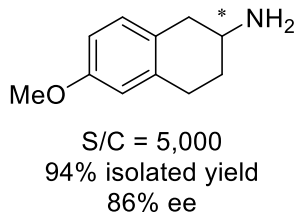
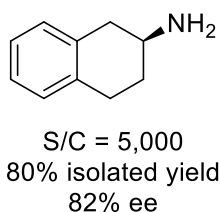
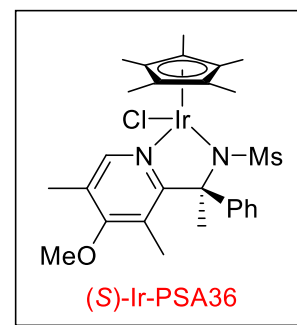
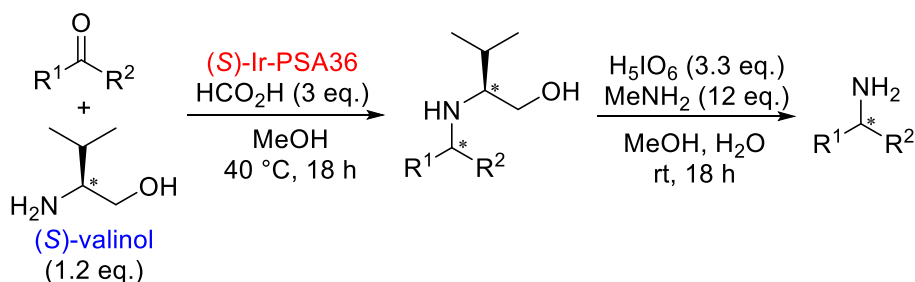
光学活性アミンは医薬品などに多く見られる重要な化合物です。従来の光学活性アミンの合成法には、ラセミ体の光学分割や事前に調製したイミンをエナンチオ選択的またはジアステレオ選択的に還元する手法が知られておりますが、低収率、長工程、低官能基許容性などの問題があり、効率的な手法ではありませんでした。そこで我々は高い触媒活性を示す独自の触媒である還元的アミノ化触媒 (Ir-PA、Ir-QN) の配位子を不斉な構造に改良し、効率的な光学活性アミンの合成法を開発しました。本反応は、不斉触媒である Ir-PSA 触媒とアミノ酸から誘導される安価なアミノアルコール系不斉補助剤とを組み合わせることで、カルボニル化合物から高収率、高立体選択的に対応する光学活性アミンを得ることができます。特に、従来の手法では不斉合成が困難であった基質に対して有効です。また、アミノアルコール部分は穏和な酸化的条件で容易かつ定量的に脱保護でき、官能基許容性にも優れた実用的な反応です。Ir-PSA 触媒は、*S*体、*R*体の両エナンチオマーをそれぞれ販売しております。Ir-PSA18 はフェニルアセトン類の、Ir-PSA36 は 2-テトラロン類の不斉還元的アミノ化反応に特に有効な触媒です。是非、お試しください。

● Ir-PSA 触媒詳細説明

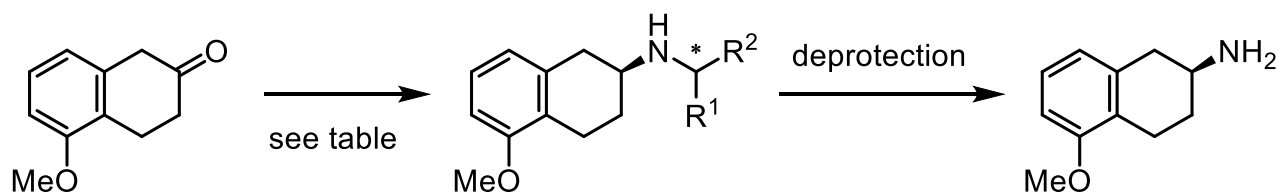
➤ Ir-PSA18 の反応例



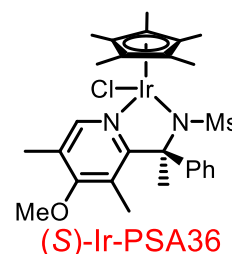
➤ Ir-PSA36 の反応例



➤ 他の不斉還元的アミノ化法との比較例



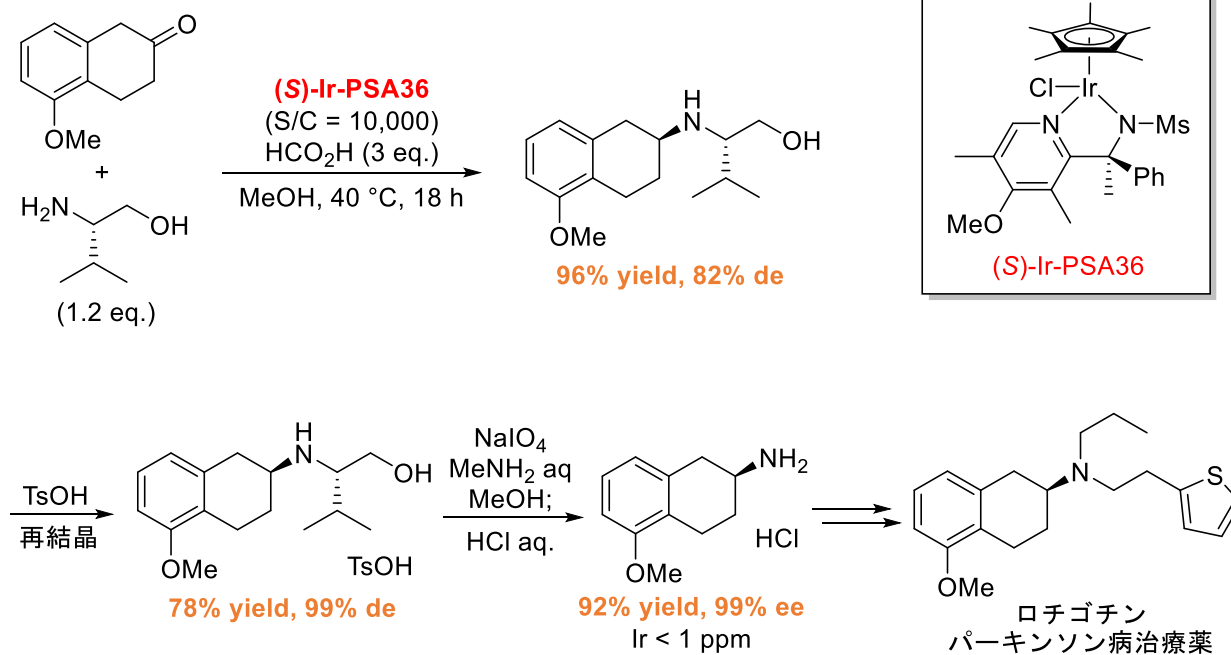
entry	conditions	yield (%)	ee (%) ^a
1	1) (<i>R</i>)-1-phenylethanol (1.2 eq.) TsOH·H ₂ O (0.04 eq.), toluene, reflux 2) NaBH ₄ (1.5 eq.), IPA, -20 °C	90	53
2	1) (<i>S</i>)-valinol (1.2 eq.), MgSO ₄ MeCN, 60 °C 2) NaBH ₄ (1.54 eq.), MeOH, -10 °C	99	9
4	1) (<i>S</i>)-valinol (1.2 eq.), MgSO ₄ MeCN, 60 °C 2) H ₂ (0.3 MPa), Pd/C (10 wt%), MeOH, 40 °C	63	15
3	(<i>S</i>)-valinol (1.2 eq.), (<i>S</i>)-Ir-PSA36 (S/C = 10,000) HCO ₂ H (3.0 eq.), MeOH, 40 °C, 18 h	96	82



^a Determined after deprotection.

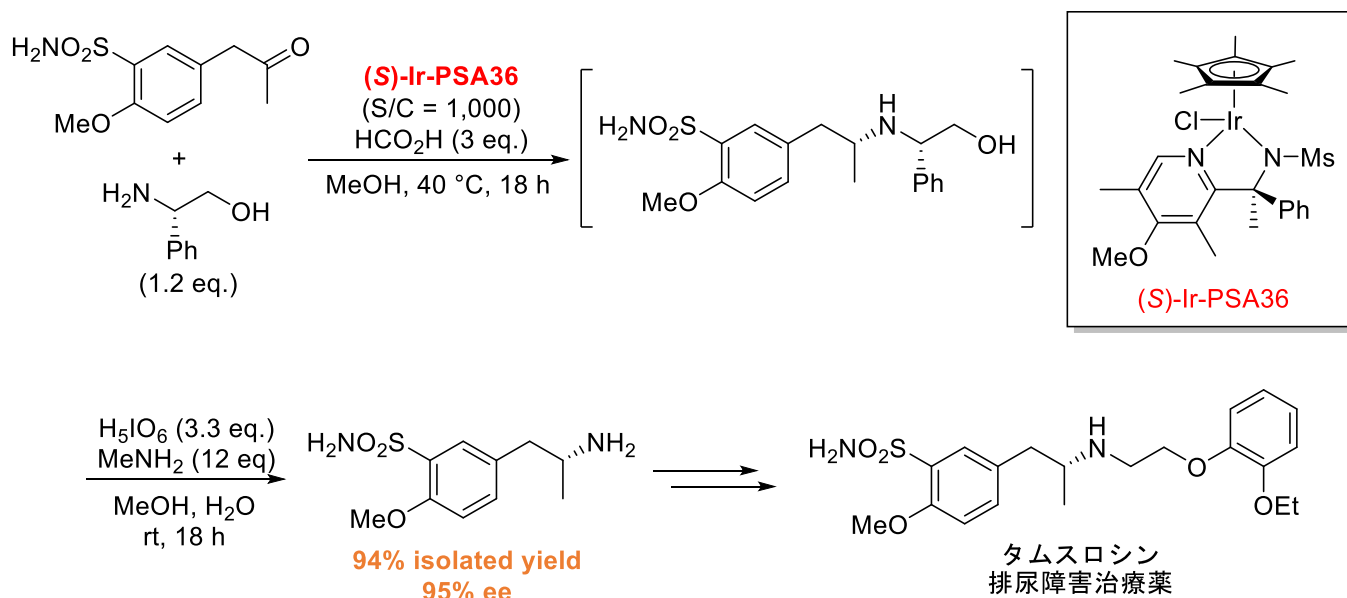
水素化ホウ素ナトリウム還元、接触還元と比較して良好な立体選択性を示す。

➤ ロチゴチン中間体合成への応用例



中間体がジアステレオマーなので、再結晶で光学純度を容易に向上させることができる。

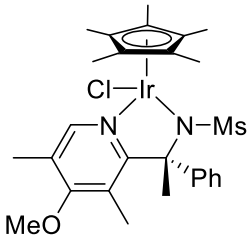
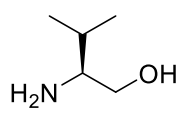
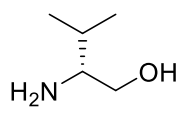
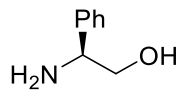
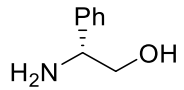
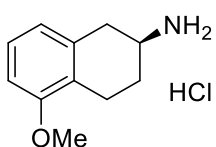
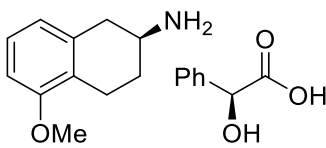
▶ タムスロシン中間体合成への応用例



光学活性アミン合成において、工程短縮、コストダウンが期待できる。

● 関連製品一覧

構造式	製品名	規格	製品番号	包装
	<p>(S)-Ir-PSA18</p> <p>クロロ[(S)-N-{ピリジン-2-イル(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル}メタンスルホンアミダト](ペンタメチルシクロペンタジエニル)イリジウム(III)</p> <p>Chloro[(S)-N-{1-(4-pyridin-2-yl(2,4,6-trimethylphenyl)methyl)methanesulfonamido}(pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)</p>	不斉合成用	07060-68	100 mg
	<p>(R)-Ir-PSA18</p> <p>クロロ[(R)-N-{ピリジン-2-イル(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル}メタンスルホンアミダト](ペンタメチルシクロペンタジエニル)イリジウム(III)</p> <p>Chloro[(R)-N-{1-(4-pyridin-2-yl(2,4,6-trimethylphenyl)methyl)methanesulfonamido}(pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)</p>	不斉合成用	07071-68	100 mg
	<p>(S)-Ir-PSA36</p> <p>クロロ[(S)-N-[1-(4-メトキシ-3,5-ジメチル-2-ピリジル)-1-フェニルエチル]メタンスルホンアミダト](ペンタメチルシクロペンタジエニル)イリジウム(III)</p> <p>Chloro[(S)-N-(1-(4-methoxy-3,5-dimethylpyridin-2-yl)-1-phenylethyl)methanesulfonamido](pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)</p>	不斉合成用	07658-68	100 mg

構造式	製品名	規格	製品番号	包装
	<p>(R)-Ir-PSA36 クロロ[(R)-N-[1-(4-メトキシ-3,5-ジメチル-2-ピリジル)-1-フェニルエチル]メタンスルホンアミダト](ペンタメチルシクロペンタジエニル)イリジウム(III) Chloro[(R)-N-(1-(4-methoxy-3,5-dimethylpyridin-2-yl)-1-phenylethyl)methanesulfonamido](pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)</p>	不斉合成用	07035-68	100 mg
	L-バリノール L-Valinol		44078-52	25 g
			44078-32	5 g
	(R)-(-)-2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール (R)-(-)- 2-Amino-3-methyl-1-butanol		42247-2A	5 g
	(S)-(+)-フェニルグリシノール (S)-(+)-Phenylglycinol		30757-1A	1 g
	D(-)-α-フェニルグリシノール D(-)-α-Phenylglycinol		18382-1A	5 g
NaIO ₄	過ヨウ素酸ナトリウム Sodium periodate	特級	37233-00	500 g
		特級	37233-20	100 g
		特級	37233-30	25 g
H ₅ IO ₆	オルト過ヨウ素酸 Orthoperiodic acid	鹿特級	32061-30	25 g
	(S)-2-アミノ-5-メトキシテトラリン塩酸塩 (S)-2-Amino-5-methoxytetralin hydrochloride	不斉合成用	01770-55	5 g
	(S)-2-アミノ-5-メトキシテトラリン(S)-マンデル酸塩 (S)-2-Amino-5-methoxytetralin (S)-mandelate	不斉合成用	01769-55	5 g

- 関東化学出願特許

公開番号	発明の名称
特開 2022-75375	光学活性アミン化合物の製造方法
特開 2022-75379	第一級および第二級アミン化合物の製造方法

- 関連情報

- [製品パンフレット](#)
- [製品ページ](#)
- [ケミカルタイムス 2022年 No.2 \(通巻 264号\)](#)

- 論文

- **Asymmetric Transfer Hydrogenative Amination of Benzylic Ketones Catalyzed by Cp*Ir(III) Complexes Bearing a Chiral *M*-(2-Picolyl)sulfonamidato Ligand**
T. Kawada, K. Yabushita, T. Yasuda, T. Ohta, T. Yajima, K. Tanaka, N. Utsumi, M. Watanabe, K. Murata, Y. Kayaki, S. Kuwata, and T. Katayama
The Journal of Organic Chemistry, 87(13), 8458–8468 (2022)
- **Double-Helix Supramolecular Nanofibers Assembled from Negatively Curved Nanographenes**
K. Kato, K. Takaba, S. M-Yonekura, N. Mitoma, Y. Nakanishi, T. Nishihara, T. Hatakeyama, T. Kawada, Y. Hijikata, J. Pirillo, L. T. Scott, K. Yonekura, Y. Segawa, K. Itami
Journal of The American Chemical Society, doi:10.1021/jacs.1c00863

- お問い合わせ

- 技術の詳細内容や研究開発に関するお問い合わせ
技術・開発本部 技術・開発部
TEL : 03 (6214) 1070
E-mail : td-info[at]kanto.co.jp (アドレス入力時には[at]を@に変更してください)

以上